

レーザー誘起ブレークダウン発光分光分析法による 鉄鋼の欠陥原因解析法の検討

相本 道宏*・近藤 裕之*・山村 英明*²・藤 健彦*²

Inspection of the Defects of Steel by Using Laser Induced Breakdown Spectroscopy

Michihiro AIMOTO, Hiroyuki KONDO, Hideaki YAMAMURA and Takehiko TOH

Synopsis : Quick evaluation technique of the defects of steel materials by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) was established. A Q-switched Nd-YAG laser with high pulse energy was used for laser breakdown, and the emission from breakdown plasma was transmitted and introduced into a spectrometer *via* optical fiber. A Paschen-Runge mounting type spectrometer was used for multi elemental analysis. As a result of measurement, LIBS could detect specific elements in defect parts due to alumina inclusions (Al) and contaminations from continuous casting mold flux (Al, Ca, Mg, Si, Na) as well as slag (Al, Ca, Mg), which caused surface defects. The proposed method made it possible to inspect the steel defects within 30 min including the sample preparation at the production site. Elemental mapping (C, Si, S) of central segregation of slabs was also shown. The results demonstrated the possibility of the fast mapping technique for the purpose of screening of the slabs.

Key words: element analysis; laser-induced breakdown spectroscopy; spectrometer; surface defect; central segregation.

1. 緒言

近年、鉄鋼材料品質に対する顧客の要求はより厳格化している。鉄鋼材料に発生する欠陥は、製品の品質と歩留まりに影響するため、品質向上のための技術（表面欠陥や中心偏析制御のための電磁攪拌や電磁ブレーキを応用した連続铸造¹⁾をはじめとする欠陥防止に関連した設備技術の開発、欠陥原因の迅速評価技術の開発によるプロセスフィードバックなど）は鉄鋼の製造工程において極めて重要である。

圧延板の表面欠陥には、ロールきずなどの機械的な欠陥だけでなく、連続工程でモールド潤滑剤として添加するパウダーが铸造時に混入して生じるパウダー系欠陥、精錬工程において転炉スラグの過酸化・取鍋への流出や、RHでのアルミナ浮上不足に起因する鋼中介在物が原因で生じるアルミナ系欠陥、タンディッシュでのスラグ巻き込みに起因するスラグ系欠陥といった非金属介在物により生じる欠陥や、加熱炉後のスケール残存・未脱離などによるものがある。これら欠陥の原因を特定し、欠陥の原因がどの製造工程にあるかを迅速に突き止めることが重要である。これにより、例えば、パウダー系欠陥であればモールドの湯面安定化や電磁攪拌の最適化、アルミナ系欠陥であれば転炉過脱炭防止のほか、スラグの改質やRH脱酸後の適切な環流時間の確保、スラグ系欠陥であればタンディッシュでの

適切な浮上時間の確保、スケール系欠陥であれば加熱炉温度の適正化やデスケリング能力向上のための設備検討など、それぞれの原因に応じて迅速な対応が可能になる。また、鑄片の凝固時に生成する中心偏析は、鋼板の内部欠陥として製品まで持ち越されてしまう恐れがあるため、鑄片の冷却や圧下方法の見直し等による中心偏析軽減対策が必要である。さらに、鑄片段階での良否判定は、鑄片の用途に応じた振り分けによる余材の削減に有効であることから、品質保証方法の検討も重要である。

これまで欠陥の原因解明のため、表面欠陥に関しては光学顕微鏡およびEPMA (EDX)による欠陥部断面の観察、また中心偏析に関しては腐食法によるマクロ組織観察²⁾などが行われていた。しかし、切断・研磨などの試料調整が煩雑で時間を要し、かつ試料の断面観察の際に切断箇所によっては原因物質を見落とししたり、切断時に原因物質が剥離したりして信頼性の点で問題があった。このため、操業への迅速かつ確かなフィードバックが困難であった。

欠陥原因の迅速な評価技術として、レーザーアブレーションICP発光分光法³⁾や、スパーク発光分光分析によるマッピング技術⁴⁾があり、いずれも鋼板表面欠陥の評価には極めて有効であることが報告されている。しかし、レーザーアブレーションICP発光分光法は装置がやや複雑で、操作やメンテナンスが煩雑になり、またスパーク発光分光分析によるマッピング技術は、スパーク放電の性質上、試料形状

平成18年11月22日受付 平成19年3月19日受理 (Received on Nov. 22, 2006; Accepted on Mar. 19, 2007)

* 新日本製鐵(株) 先端技術研究所 (Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 293-8511)

*² 新日本製鐵(株) 環境・プロセス研究開発センター (Environment & Process Technology Center, Nippon Steel Corp.)

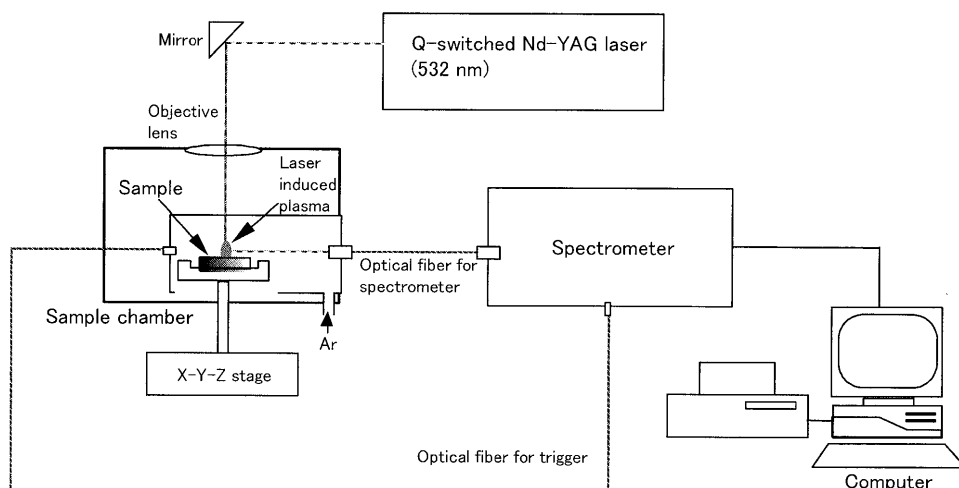


Fig. 1. Schematic diagram of LIBS system.

や組織により放電点の制御に工夫が必要などの欠点がある。

レーザ誘起ブレイクダウン発光分光分析法 (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) は、高尖頭出力のレーザ照射により生成した雰囲気ガスプラズマのエネルギー等により目的物質を励起させ、その後の緩和による発光を観察することで目的物質中の元素の情報を得る分析手法である。LIBSは、1) 特別な化学的前処理を必要としないため、簡便かつリアルタイム分析が可能、2) 固体試料の場合、形状の制約も比較的小さい、3) 液体・気体試料への適用も可能、4) 高空間分解能、5) ある程度遠隔からでも分析可能、などの特徴を有することから、環境評価、材料評価、地質学、燃焼計測等、様々な分野で活用されている。

鉄鋼業への応用では、従来から広く溶鋼や製品の工程管理分析に用いられているスパーク発光分光分析の代替法としての可能性⁵⁻⁷⁾や、めっき層の分析^{8,9)}、溶鋼のオンライン・リアルタイム分析への適用^{10,11)}、や高温材料の分析¹²⁾をはじめ、高炉ガス中のダストやスラグ、介在物分析など上工程から下工程まで多くのアプリケーション¹³⁾に関する検討がなされており、最近では飛灰の微粒子組成評価¹⁴⁾にも適用されつつある。

これまでLIBSの適用例としては、鋼板のMnSのマッピング¹³⁾、レーザのラインスキャンによるステンレス鋼板表面上の介在物のマッピング¹⁵⁾、アルミニウム合金中の介在物のマッピング¹⁶⁾等がある。しかし、いずれも欠陥の原因を特定するという視点からなされた研究ではない。本研究では、煩雑な化学的・物理的前処理が不要なLIBSの特徴に着目し、鉄鋼に存在する欠陥の原因の迅速解析および中心偏析評価への適用の可能性を検討した。

2. 実験

2.1 装置

実験に使用した装置の概略をFig. 1に示す。レーザには

Table 1. Elements and analytical lines.

Element	Analytical line (nm)
Si I	252.4
Mg II	279.6
Ca II	393.4
Al II	396.2
Al I	309.3
Na I	589.0
Zn I	303.6
Fe I	310.1
C I	193.0
S I	180.7

Continuum YG581-10 Q-switched Nd-YAGレーザを使用した。発振波長532 nm、パルス幅12 ns、尖頭出力は約100 mJ/pulseとした。レーザは、フラッシュランプを内部トリガにより起動させることにより周波数10 Hzで発振される。発光分光分析用のチャンバ内は大気圧下でArパージする方式としたため、試料の入れ替えは容易である。レーザはレンズ($f=80$ mm)により集光し、約1.0 mm ϕ のスポット径で試料ステージ上の試料表面に照射した。X-Y-Zステージを用いて試料位置を調整することにより、レーザ照射位置を選択するとともに焦点距離を一定に保った。レーザ照射により生成したプラズマからの発光は、光ファイバ(1 m)を用いて分光器に導いた。分光器は、(株)島津製作所製のスパーク発光分光分析装置であるPDA-5017 (パッシェンルンゲマウンティングポリクロメータ、焦点距離500 mm)の発光スタンド部を改造して用いた。また、発光分光分析用のチャンバにはトリガ用の光ファイバも接続した。レーザを試料に照射した際に生じる散乱光及びプラズマからの発光をトリガとして、10 μ s後にスペクトルの測定を開始した。

欠陥の原因となる介在物や偏析の評価には、原因介在物に含まれる元素や偏析元素であるAl, Ca, Si, C, Sなどの発光強度を測定した。Table 1に、測定した元素およびその分析線を示す。

本システムにより、鉄鋼認証標準物質を用いて作成した

Alの検量線をFig. 2に示す。10~780 $\mu\text{g/g}$ Alの範囲で検量線は良好な直線性を示しており、試料中の元素濃度の差異を定量的に評価可能であることが確認できた。

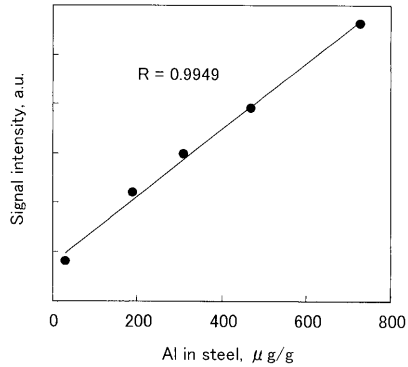


Fig. 2. Calibration curve of Al in steel.

2.2 試料および分析方法

(1) 鋼材の表面欠陥

目視によって表面に欠陥が認められた4種類の亜鉛めっき鋼板(a)~(d)を試料として用いた。これら試料の欠陥部断面をあらかじめEPMAにて観察した。結果の例として、試料(a)及び試料(c)の欠陥部断面のSEM及びEPMAによる観察結果をFig. 3及びFig. 4に示す。Fig. 3とFig. 4との比較から、試料(a)の欠陥部には、モールドパウダーに含まれているNaが検出されたが、試料(c)ではNaが確認できなかった。従って、試料(a)はモールドパウダーの巻き込みによるパウダー系の欠陥であること、試料(c)はスラグの巻き込みによるスラグ系欠陥であると同定された。同様にして、試料(b)はアルミナ介在物によるアルミナ系の欠陥であること、また試料(d)は、酸化皮膜の鋼板表面への残留によるスケール系欠陥であると同定された。Table 2に、

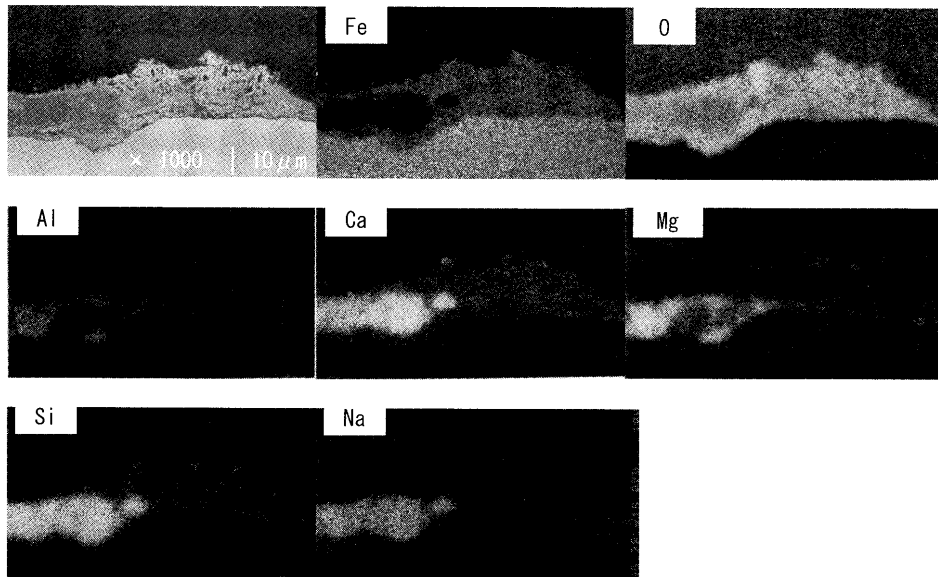


Fig. 3. EPMA analytical results for sample (a).

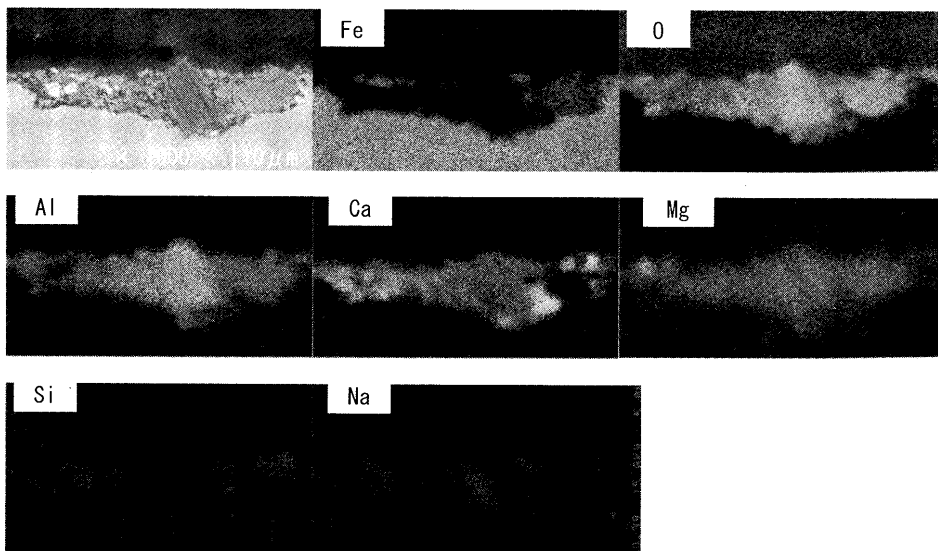


Fig. 4. EPMA analytical results for sample (c).

Table 2. Samples used in the present study.

Sample	Description of defects	Source of defects
(a)	Broad (<5 mm) line defect	Contamination of mold flux
(b)	Thin (<1 mm) sharp line defect	Aluminum inclusions
(c)	Several thin (<1 mm) line defects	Contamination of slag
(d)	Two thin (<1 mm) line defects	Residue of oxide scale

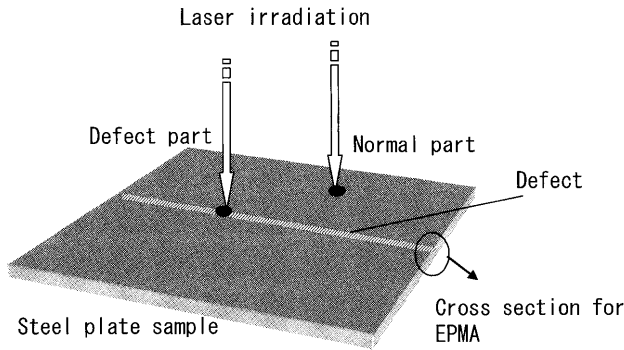


Fig. 5. Sample and laser irradiation position.

本研究で用いた試料の欠陥の目視評価による状態と、SEM及びEPMAにより判明した原因物質をまとめて示す。

LIBSによる評価実験では、Fig. 5に示す通り、試料表面の正常部と欠陥部とにそれぞれレーザを照射して分析し、注目元素の発光強度を比較することにより、その原因を解析した。また、これら試料にはすべて溶融亜鉛めっき表面処理がなされているが、剥離など特に化学的・物理的な処理を施すことなく、そのままの状態で行った。レーザ照射後の断面部分を観察することにより、300パルスの照射で試料表面から8~10 μm 、600パルスで20~24 μm 程度試料がスパッタされていることを確認した。

(2) 中心偏析試料

低合金鋼の鋳片から、中心偏析を含むように切り出した試料を測定に用いた。試料はあらかじめ腐食法により偏析部分を確認した上で、試料表面をベルダー研磨し、腐食箇所を除去した後、分析に供した。

実験では、X-Yステージを用いて試料を走査することにより、1mmピッチで18 \times 8ポイントにレーザ(1ポイントあたり300パルス)を照射し、試料表面の元素濃度の半定量的なマッピングを行った。中心偏析部には、特に固液分配係数の低いCやS、Mn、P等の元素が濃化していると考えられることから、本実験では濃化しやすい元素としてC、Sを、また濃化しにくい元素としてSi、Al、Caを分析した。

3. 結果と考察

3.1 鋼材の表面欠陥

パウダー系欠陥である試料(a)、及びアルミナ系欠陥である試料(b)の結果をFig. 6に示す。試料の欠陥部、正常

部それぞれに、1箇所あたり300パルスのレーザを照射し、信号強度を積算した。パウダー系欠陥である試料(a)では、欠陥部と正常部においてCaの発光強度に明確な差が見られ、Al、Siの発光強度にも若干の差が生じた。Caの発光強度の差は、パウダーの主要成分であるCaOの存在を明示している。またアルミナ系欠陥である試料(b)では、欠陥部と正常部においてAlの発光強度に明らかな差が認められたが、Caにはほとんど差がなかった。これより、この欠陥はアルミナのみによって構成されており、その原因物質であるアルミナをレーザプローブが捕らえていることがわかる。

試料(a)に関して、レーザパルスごとの各元素の発光強度を記録し、横軸にパルス数、縦軸に各元素の発光強度をとった結果をFig. 7に示す。正常部では、レーザ照射開始後200パルスまでの間は表層のめっき層に由来するZn、Alの発光が見られるが、めっき層が蒸発した後は鋼板そのものに起因するFeの強度が強くなる。また、その他の元素には顕著な変化は見られない。一方、欠陥部では、200パルスまでZn、Alの発光は正常部とほぼ同様に認められるが、200パルス以降はMg、Na、Caといったモールドパウダーに含有されている成分の発光強度が強くなっていることがわかる。これは、レーザアブレーションにより試料が表層から順次剥離されて、10~20 μm 程度の深さに存在する欠陥の原因となった介在物が露出し、LIBSによって検出されたためと考えられる。

スラグ系欠陥である試料(c)に関して、Fig. 7と同様に横軸にパルス数、縦軸に各元素の発光強度をとった結果をFig. 8に示す。ここではFeやZnのプロファイルは省略した。この試料では、欠陥部でCa、Mg、Alの発光が観察されるが、Siの信号は正常部よりもやや弱い程度、Naの発光強度は正常部とほとんど同程度であった。欠陥部にCa、Mg、Alが含まれNaが含まれないことから、この欠陥の原因がスラグ系の介在物であることが確認できる。更に、レーザ照射開始直後からCa、Mg、Alの発光信号が得られていることから、介在物は試料表面に露出していることがわかる。

スケール系欠陥である試料(d)の分析結果をFig. 9に示す。Fig. 6と同様に、欠陥部、正常部に1箇所あたり300パルスのレーザを照射し、得られた信号強度を積算した。スケール系欠陥の分析では、欠陥部には、介在物に特有な元素の濃化は観察されなかった。これより欠陥の原因がス

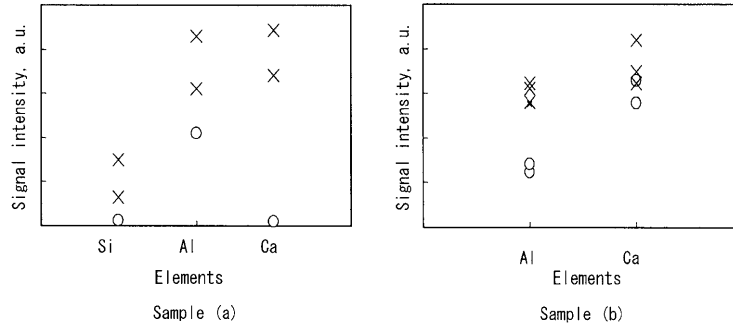


Fig. 6. Signal intensities obtained by LIBS in defect and normal parts for samples (a) and (b). ○: Normal part, ×: Defect part. Sample (a): Defect caused by the contamination of continuous casting mold flux. Sample (b): Defect caused by alumina inclusions.

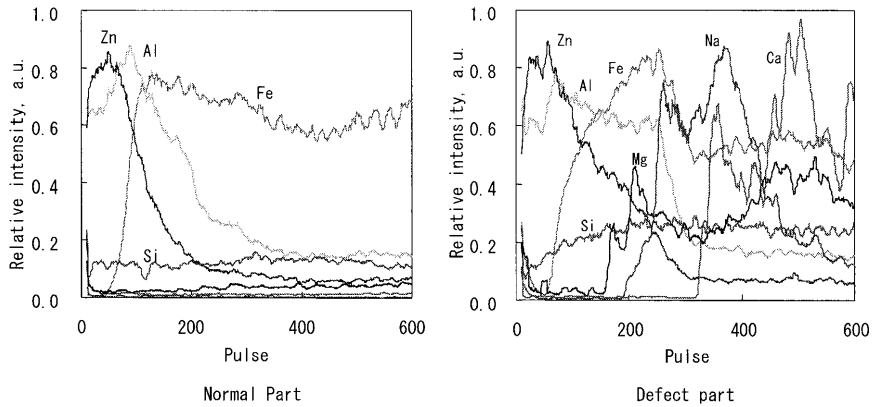


Fig. 7. LIBS profiles of sample (a).

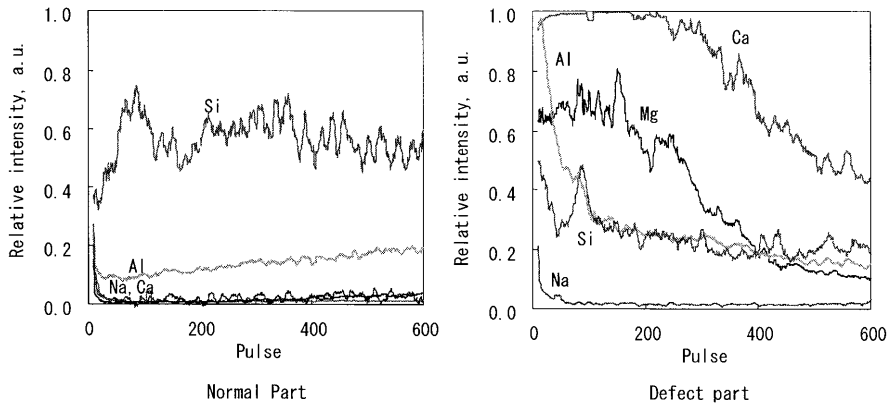


Fig. 8. LIBS profiles of sample (c).

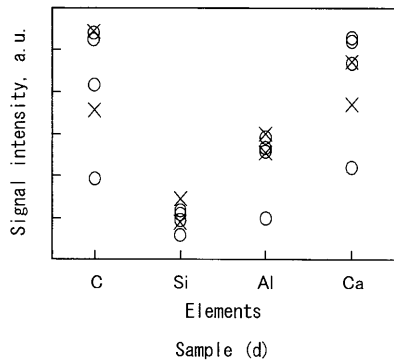


Fig. 9. Signal intensities obtained by LIBS in defect and normal parts for sample (d). ○: Normal part, ×: Defect part. Sample (d): Defect caused by oxide scale.

ケールであることを確認することができた。

欠陥に特徴的な元素が検出されていなければスケール系欠陥と判断されるが、従来の手法では調査部位が限られるため、原因となる介在物が分断されている場合には介在物が検出されない可能性があり、スケール系欠陥と誤って判断される。LIBSでは容易かつ迅速に複数点の分析が可能であり、欠陥原因の特定において信頼性の向上が期待される。

また、本手法は、本研究で検討した以外の原因による欠陥、例えばロール等に由来する機械的欠陥などにおいても、ロール部材の一部が試料表面に残留していれば、その部材に特有の元素を分析することによって原因を特定できる可

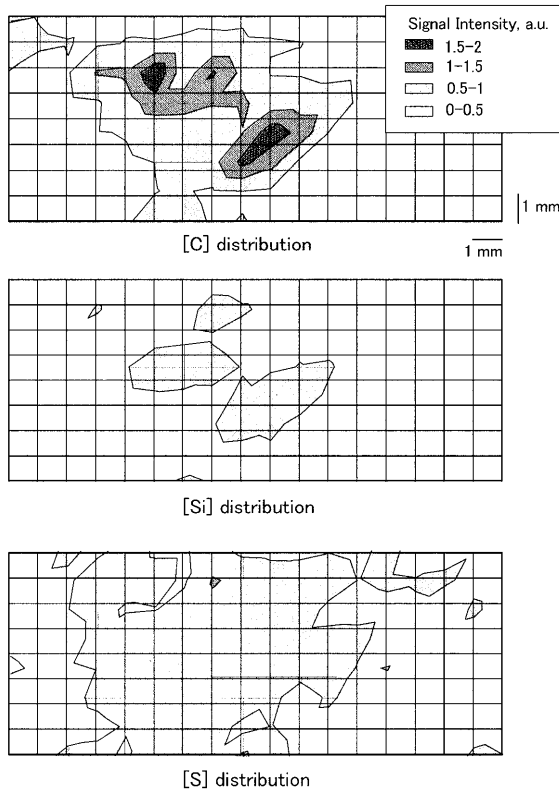


Fig. 10. Elemental mapping results of central segregation.

能性もある。

3・2 鋳片中心偏析

Fig.10に、中心偏析試料の元素マッピング結果を示す。格子状に示した線の交点部分にレーザーを照射した。レーザーの照射間隔は前述の通り1mmである。図中の濃淡の濃い箇所が発光強度が大きい、すなわち元素が偏析している部分である。C、Sが偏析しており、Siも若干濃化していることがわかる。Al、Caの分析も行っているが、これらの元素の濃化は確認されなかった。また、マトリクスであるFeは、偏析部でわずかに高値となるものの、全測定点でほぼ一定の信号強度が得られており、対象となる試料の組織や共存元素の影響は見られなかった。本研究では実施しなかったが、MnやP等測定元素を増やしたり、レーザーの集光径を絞って面分解能を向上させることによって、鋳片の偏析状態のより詳細な情報を得ることが可能になると思われる。

4. 結言

LIBSにより亜鉛めっき鋼板の各種表面欠陥、及び鋳片の中心偏析の分析を行い、本技術が鉄鋼の迅速評価に有効

であることを確認した。

鋼板の表面欠陥の分析を行い、正常部に比べて欠陥部では欠陥に特有な元素の発光強度が高くなることを確認した。すなわち、①パウダー系欠陥部ではAl、Ca、Mg、Si、Na、②アルミナ系欠陥部ではAl、③スラグ系欠陥部ではAl、Ca、Mgの発光強度が増大した。一方、④スケール系欠陥ではいずれの元素も発光強度の増大は認められなかった。この欠陥部位で検出された元素は、EPMA等で分析された欠陥の原因である介在物の特徴とよく一致した。

本評価技術によれば、機械的・化学的な前処理を行うことなく、レーザー照射のみで欠陥部分に特徴的な元素を同定することができ、欠陥の原因を迅速、簡便に推定することが可能である。

鋳片の中心偏析部の分析では、中心偏析の元素マッピングが可能であることを確認した。偏析の大きさや、濃化元素から中心偏析の生成原因や物性を迅速に把握することができるため、中心偏析軽減に向けた鋳込み条件や設備の見直しの基礎データとしての活用が期待される。

本研究を進めるにあたり、元・新日本製鐵(株)先端技術研究所解析科学研究部 主幹研究員の佐藤真樹博士(現:東邦チタニウム(株))には様々なご助言を頂きました。ここに記して謝意を表します。

文 献

- 1) 例えば藤 健彦: 第57回白石記念講座, 日本鉄鋼協会編, 東京, (2006), 41.
- 2) JIS G 0553, (1996).
- 3) T.Mochizuki, S.Sato, Y.Yoshioka, A.Sakashita, T.Akiyoshi and Y.Ishibashi: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 800.
- 4) R.Meillard and L.Dosdat: *La Revue de Metallurgie*, **4** (2002), 373.
- 5) M.Hemmerlin, R.Meillard, H.Falk, P.Wintjens and L.Paulard: *Spectrochim. Acta*, **56B** (2001), 661.
- 6) J.Vrenegor, R.Noll and V.Sturm: *Spectrochim. Acta*, **60B** (2005), 1083.
- 7) S.Usui, T.Ishida, K.Fujimoto and A.Chino: *CAMP-ISIJ*, **18** (2005), 1691.
- 8) L.St-Onge and M.Sabsabi: *Spectrochim. Acta*, **55B** (2000), 299.
- 9) H.Balzer, M.Hoehne, V.Sturm and R.Noll: *Spectrochim. Acta*, **60B** (2005), 1172.
- 10) W.Tanimoto, A.Yamamoto and K.Tsunoyama: *Kawasaki Steel Giho*, **21** (1989), 2, 100.
- 11) J.Gruber, J.Heitz, H.Strasser, D.Bauerle and N.Ramaseder: *Spectrochim. Acta*, **56B** (2001), 685.
- 12) C.Lopez-Moreno, S.Palanco and J.J.Laserna: *Spectrochim. Acta*, **60B** (2005), 1034.
- 13) R.Noll, H.Bette, A.Brysch, M.Kraushaar, I.Monch, L.Peter and V.Sturm: *Spectrochim. Acta*, **56B** (2001), 637.
- 14) R.Yoshiie: *Materia Jpn.*, **43** (2004), 201.
- 15) M.P.Mateo, L.M.Cabalin, J.M.Baeba, and J.J.Laserna: *Spectrochim. Acta*, **57B** (2002), 601.
- 16) I.V.Cravetchi, M.Taschuk, Y.Y.Tsui and R.Fedosejevs: *Spectrochim. Acta*, **59B** (2004), 1439.